

ИОДОАЦЕТАТОУРАНИЛАТЫ ИМИДАЗОЛИЯ И 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д.С. Митина^а, Л.Б. Сережкина^{а,*}, М.С. Григорьев^б,
Д.В. Пушкин^а, В.Н. Сережкин^а

^а Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023

После доработки 17.05.2023

Принята к публикации 22.05.2023

Проведены синтез, ИК-спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование новых иодоацетатных комплексов уранила с имидазолами: $(C_3H_5N_2)[UO_2(mia)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$ (II), где mia — иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $C_3H_5N_2^+$ — катион имидазолия, $C_4H_7N_2^+$ — катион 2-метилимидазолия. В кристаллах I и II каждый атом урана(VI) координирует три бидентатно-циклических аниона mia , образуя гексагонально-бипирамидальный комплекс $[UO_2(mia)_3]^-$ с кристаллохимической формулой $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов I и II. Установлено, что в формировании супрамолекулярной структуры кристаллов II, помимо водородных связей, вносят вклад галогенные связи $U = O \cdots I - C$.

Ключевые слова: комплексы уранила, иодоацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0044453724010162, **EDN:** SEYHGD

Имидазол ($C_3H_4N_2$) и его производные играют важную роль в бионеорганической и координационной химии. Благодаря особенностям состава и строения в структурах веществ имидазол может играть разную кристаллохимическую роль. Во-первых, пиридиноподобный атом азота имидазола имеет Е-пару электронов для координации с ионами металлов, действуя как монодентатный лиганд. Во-вторых, в кислых растворах тот же атом азота может протонироваться с образованием катиона имидазолия, который является компенсатором заряда ацидокомплексов, способных содержать атомы металлов, в том числе и урана. В-третьих, в сильноосновных растворах имидазол может подвергаться депротонированию с образованием имидазолат-аниона, имеющего два эквивалентных координационных центра (атомы азота) и способного выступать в роли бидентатного мостикового лиганда. Кроме того, имидазол может играть роль внешнесферного электронейтрального лиганда, участвующего в образовании системы межмолекулярных водородных связей [1–3].

По накопленным к настоящему времени кристаллоструктурным данным, в соединениях U(VI) имидазол и его алкилпроизводные чаще всего присутствуют в виде катионов имидазолия [4]. В последние десятилетия выяснилось, что диалкилзамещенные имидазолиевые катионы в сочетании с разнообразными, в том числе комплексными, анионами, содержащими атомы U(VI), способны образовывать ионные жидкости (ИЖ). Благодаря совокупности специфических свойств ИЖ (в частности, низкая температура плавления ($<100^\circ\text{C}$), высокая радиационная и термическая стабильность, гидрофобность, низкая летучесть, негорючесть и др.) их применение считается перспективным для совершенствования существующих методов переработки, извлечения и разделения ядерного топлива [5–13].

Нами изучено взаимодействие иодоацетата уранила с имидазолом и 2-метилимидазолом в присутствии моноиодусусной кислоты. Настоящая работа посвящена исследованию строения и некоторых свойств впервые полученных трис(моноиодоацетато)уранилатов

имидазолия (Im) и 2-метилимидазолия (MIm) состава $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), моноиодуксунную кислоту, имидазол или 2-метилимидазол. Оксид урана(VI) (0.1500 г, 0.5 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксунной кислоты (0.5853 г (3.0 ммоль) в 7 мл воды). Затем приливали водный раствор имидазола (0.0713 г (1.0 ммоль) в 10 мл воды) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Через 3–5 дней формировались кристаллы состава I. Выход — 62%.

Найдено (%): U, 27.4; вычислено для $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (%): U, 26.9.

Замена имидазола на 2-метилимидазол приводила к выделению кристаллов состава II. Выход — 57%.

Найдено (%): U, 26.7; вычислено для $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (%): U, 26.1.

ИК спектры соединений записывали на фурье-спектрометре ФТ–801 в виде таблеток с KBr в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных (табл. 1).

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 10 град/мин. Навески составляли 7–8 мг. Прокаливание осуществляли до 900°C в воздушной атмосфере в платиновых тиглях с использованием Pt–Pt/Rh термодпары и эталона из прокаленного оксида алюминия.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II при 100(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [14]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS 97

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II)

Волновое число, cm^{-1}		Отнесение
I	II	
3140 ср.	3355 сл. 3149 сл.	$\nu(N-H)$
2976 ср. 2850 ср. 2653 сл.	3005 сл.	$\nu(C-H)$
1596 ср.	1625 ср.	$\nu(C=N)$
1546 с.	1547 с.	$\nu_{as}(COO), \nu(C-N)$
1442 с.	1442 с.	$\nu(C-N), \delta(CH_2)_{sciss}$
1400 с.	1393 ср.	$\nu_s(COO), \delta(CH_2)_{wag}$
-	1191 сл.	$\delta(CH)_{MIm}$
1173 с.	1170 ср.	$\delta(CH_2)_{twist}$
1097 ср.	1091 ср.	$\delta(CH_2)_{rock}$
1057 ср.	1039 сл.	$\delta(CH)_{(in)Im, MIm}, \delta(NH)_{(in)}$
943 сл.	943 сл.	$\nu(C-C)$
926 с.	924 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
833 ср.	845 сл.	$\delta(CH_2)_{rock}$
770 ср.	767 сл. 745 сл.	$\delta(COO), \delta(CH)_{(op)Im, MIm}$
690 с.	688 с.	$\nu(C-I)$
628 ср.	-	$\gamma(NH)$

Обозначения: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая; sciss — ножничные, twist — крутильные, rock — качания, ring — колебания кольца.

[16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (*SHELXL-2018* [17]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$ для групп CH , CH_2 и NH и $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для групп CH_3 , ориентацию групп CH_3 в структуре II уточняли.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов не-

достоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [18, 19]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2253270 и 2253271 для I и II соответственно.

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Химическая формула	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Триклинная, $P\bar{1}$, 4
a , Å	7.8612(10)	9.7203(9)
b , Å	24.820(3)	12.9005(12)
c , Å	10.0829(12)	15.7265(14)
α , град	90	85.767(4)
β , град	99.796(4)	86.102(4)
γ , град	90	86.902(4)
V , Å ³	1938.6(4)	1959.7(3)
D_x , г/см ³	3.063	3.077
μ , мм ⁻¹	13.184	13.045
F000	1576	1608
T , К	100(2)	
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.18×0.08×0.04	0.12×0.10×0.08
θ_{max} , град	30.000	29.999
Область h, k, l	$-11 < h < 11$	$-13 < h < 13$
	$-34 < k < 34$	$-17 < k < 18$
	$-13 < l < 14$	$-22 < l < 22$
Число отражений: измеренных / независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	33132/5632; 0.0451/4937	34016/11383; 0.0903/7305
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	218	435
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0108P)^2+4.3713P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0119P)^2]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:		
wR_2 по N_1	0.0437	0.0784
R_1 по N_2	0.0243	0.0515
S	1.038	0.981
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	2.564/–0.744	1.856/–1.754

Таблица 3. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO_8

Структура $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (I)				
Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град.}$
U1–O1	1.762(3)	21.80	O1U1O2	178.39(12)
U1–O2	1.777(3)	21.97	O6U1O7	66.63(8)
U1–O3	2.492(3)	9.43	O6U1O5	52.88(8)
U1–O4	2.508(3)	9.15	O7U1O8	52.41(8)
U1–O5	2.488(2)	9.22	O3U1O8	67.78(8)
U1–O6	2.433(3)	9.65	O5U1O4	69.01(8)
U1–O7	2.449(3)	9.60	O3U1O4	51.95(8)
U1–O8	2.502(3)	9.17		
Структура $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (II)				
U1–O1	1.767(6)	21.73	O1U1O2	178.0(3)
U1–O2	1.778(6)	21.82	O4U1O5	66.44(19)
U1–O3	2.499(6)	8.84	O7U1O8	53.20(19)
U1–O4	2.451(6)	9.50	O7U1O6	69.41(19)
U1–O5	2.459(6)	9.55	O5U1O6	52.60(19)
U1–O6	2.486(6)	9.44	O4U1O3	52.01(18)
U1–O7	2.437(6)	10.00	O8U1O3	67.15(19)
U1–O8	2.485(6)	9.12		
U2–O9	1.773(6)	21.82	O10U2O9	178.5(3)
U2–O10	1.768(6)	21.82	O14U2O15	68.25(19)
U2–O11	2.479(6)	9.26	O16U2O15	53.34(18)
U2–O12	2.534(6)	8.76	O16U2O11	66.37(19)
U2–O13	2.484(6)	9.24	O14U2O13	52.74(19)
U2–O14	2.433(6)	9.88	O11U2O12	51.88(19)
U2–O15	2.459(6)	9.49	O13U2O12	67.52(19)
U2–O16	2.434(6)	9.74		

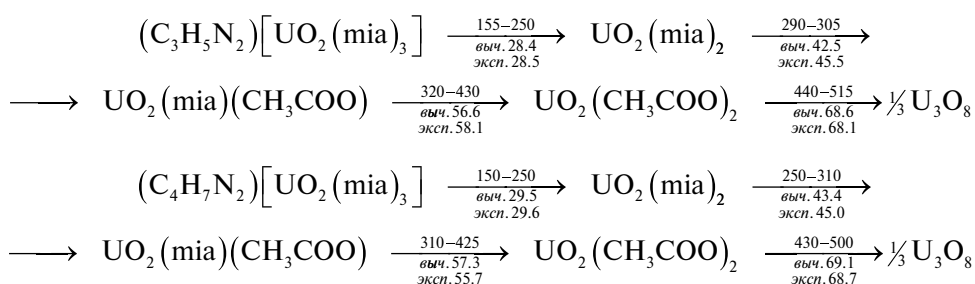
Обозначения: Ω — телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π стерadian), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным дифференциального термического, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализа термическое разложение I и II можно описать следующими схемами:

Температурные интервалы ($^{\circ}\text{C}$) наблюдаемых эффектов указаны над стрелками, под стрелками даны соответственно вычисленные и экспериментальные значения потери массы (%).

Разложение комплексов происходит однотипно. Потеря массы первого этапа термоллиза со-



ответствует отщеплению иодоацетата Im (MIm) с образованием йодоацетата уранила. Следующий этап потери массы при 290–305°C (I) и 250–310°C (II) связан, по-видимому, со взаимодействием продуктов термолитиза с кислородом воздуха и приводит к образованию промежуточной фазы $\text{UO}_2(\text{mia})(\text{CH}_3\text{COO})$, чему отвечают изломы на кривой потери массы, экзоэффекты на кривой ДТА и присутствие полосы поглощения C–I в ИК-спектрах. При 320–430 и 310–425°C (соответственно для I и II) образуется ацетат уранила. При более высокой температуре ацетат уранила разрушается до U_3O_8 . Комплексы характеризуются практически одинаковой термической устойчивостью (155 и 150°C — температуры начала разложения I и II соответственно).

В ИК-спектрах I и II содержатся полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов UO_2^{2+} [20] и mia [21], а также катионов Im (I) и MIm (II) [22, 23] (табл. 1). Высокохарактеристические антисимметричные валентные колебания уранильной группы, антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильной группы иодоацетат-иона, а также валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{I})$ наблюдаются в областях, отвечающих их харак-

теристическим частотам. Колебательному спектру Im (MIm) соответствует очень много фундаментальных частот, спектр представляет весьма сложную картину. Это объясняет тот факт, что ряд частот колебаний катионов Im (MIm) попадает в узкий интервал частот, отвечающих колебаниям моноиодоацетат-иона, и поэтому наблюдается перекрывание полос поглощения (табл. 1).

В структурах $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (I) и $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (II) присутствуют соответственно один и два кристаллографических сорта атомов урана, занимающих общие позиции с симметрией C_1 . Для всех атомов урана реализуется КЧ 8, а координационным полиэдром (КП) является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы.

В обеих структурах в экваториальной плоскости бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов mia (тип координации $\text{B}^{01}-4$) [24, 25]. Одноядерной уран-содержащей группировке $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ соответствует кристаллохимическая формула $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$ [24, 25]. Уранильная группировка в кристаллах I и II практически

Таблица 4. Параметры водородных связей

№	Связь D—H...O	$d(\text{D}\cdots\text{O})$, Å	$d(\text{D}-\text{H})$, Å	$d(\text{H}\cdots\text{O})$, Å	Угол (D—H...O), град	$\Omega(\text{H}\cdots\text{O})$, %	РГ
Структура $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (I)							
1	N1—H1...O8	2.772	0.880	1.907	167.08	23.1	0
2	N2—H2...O4	2.729	0.880	1.866	166.48	23.6	0
3	C5—H7...O7	3.364	0.990	2.466	150.57	16.0	0
4	C7—H10...O6	3.171	0.990	2.440	130.24	15.8	0
5	C7—H10...O7	3.393	0.990	2.485	152.36	14.4	0
6	C8—H11...O2	3.249	0.950	2.477	138.33	19.5	0
7	C10—H13...O3	3.214	0.950	2.499	132.06	16.7	0
Структура $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (II)							
1	N1—H1...O12	2.859	0.880	2.020	159.25	21.7	0
2	N2—H2...O9	2.955	0.880	2.275	134.00	17.2	0
3	N2—H2...O6	2.991	0.880	2.442	120.87	16.1	0
4	N3—H3...O4	2.790	0.880	1.937	162.87	21.1	0
5	N4—H4...O8	2.903	0.880	2.126	146.77	19.2	0
6	N4—H4...O3	2.957	0.880	2.370	124.34	14.1	0
7	C2—H5...O14	3.271	0.990	2.313	162.65	17.0	0
8	C4—H7...O12	3.336	0.990	2.444	149.58	14.8	0
9	C8—H11...O10	3.091	0.990	2.276	138.81	19.3	0

Примечание. Учтены водородные связи с углом (D—H...O) > 120 град; $d(\text{H}\cdots\text{O}) < 2.5$ Å; $\Omega(\text{H}\cdots\text{O}) > 10$ %. РГ — ранг грани (указывает минимальное число химических связей, соединяющих ядра атомов с общей гранью ПВД в структуре вещества). Межмолекулярным взаимодействиям отвечает РГ = 0, внутримолекулярным — РГ > 1.

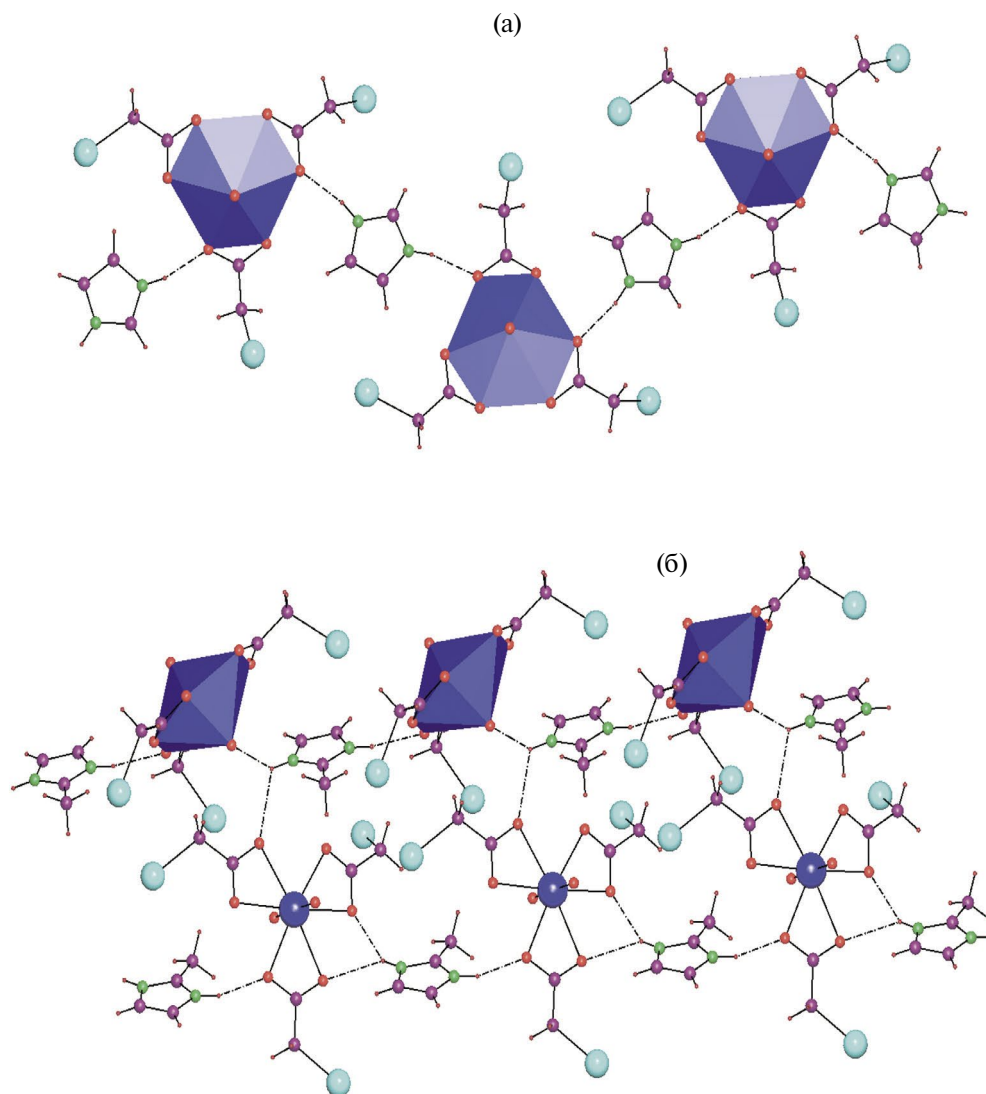


Рис. 1. Водородно-связанные ассоциаты в структурах $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (а) и $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (б). Водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ показаны пунктиром. В случае (а) для всех атомов урана указаны координационные полиэдры, в случае (б) изображены координационные полиэдры для атомов $\text{U}(2)$.

равноплечна и линейна. Аксиальные связи $\text{U}=\text{O}$ в полиэдрах UO_8 составляют $1.762(3)–1.778(3) \text{ \AA}$, экваториальные связи $\text{U}-\text{O}$ лежат в диапазоне $2.433(6)–2.534(6) \text{ \AA}$ (табл. 3). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в структурах I ($9.48 \text{ \AA}^3$) и II (9.42 и $9.41 \text{ \AA}^3$) практически совпадает и хорошо согласуется со средней величиной $9.2(2) \text{ \AA}^3$ для атомов $\text{U}(\text{VI})$ в КП UO_n ($n = 5–8$) [26].

В структуре кристаллов I и II присутствуют катионы Im и MIm, связанные с урансодержащими группировками за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 4). Катионы Im в I образуют водородные связи с экваториальными атомами кислорода двух комплексов $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$, каждый из которых связан с двумя катионами Im (рис. 1, а).

Вследствие этого в структуре I образуются цепи, параллельные [201].

В структуре II имеется два кристаллографически разных типа катионов MIm. Катионы одного типа образуют бифуркатную водородную связь $\text{N4}-\text{H4}\cdots(\text{O3}, \text{O8})$ с двумя экваториальными атомами кислорода, связанными с атомом U1 , и водородную связь $\text{N3}-\text{H3}\cdots\text{O4}$ с экваториальным атомом кислорода соседнего атома U1 . Таким образом, комплексы $[\text{U}(1)\text{O}_2(\text{mia})_3]^-$ и катионы MIm связываются в цепь.

Катионы MIm второго типа образуют типичную ($\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O12}$) и бифуркатную ($\text{N2}-\text{H2}\cdots(\text{O6}, \text{O9})$) водородные связи. Связь $\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O12}$ образована за счет экваториального, а связь $\text{N2}-\text{H2}\cdots\text{O9}$ – за счет уранильного атома кисло-

рода, которые связаны с U(2). Они соединяют анионы $[U(2)O_2(mia)_3]^-$ в цепи, тогда как водородная связь $N2-H2\cdots O6$ стягивает две соседние цепи, содержащие комплексы $[U(1)O_2(mia)_3]^-$ или $[U(2)O_2(mia)_3]^-$, между собой. В итоге в структуре II можно выделить сдвоенные цепи (ленты), распространяющиеся вдоль направления $[100]$ (рис. 1, б).

Для анализа супрамолекулярной структуры I и II был использован метод молекулярных ПВД [27, 28]. При проведении расчетов для структуры I для нескольких статистически размещенных атомов (C, H, I) были учтены только основные позиции (с заселенностью 0.56).

В кристаллах I и II содержатся атомы шести химических элементов, поэтому в структурах теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов. Однако реально в структурах I и II встречается по 15 типов межмолекулярных контактов. В обе структуры основной вклад вносят водородные связи (контакты H/O, H/I и H/N) и дисперсион-

ные взаимодействия (H/H, I/I, H/C). Суммарные вклады водородных связей и дисперсионных взаимодействий для структуры I ($\Delta_{AZ} \approx 65$ и 23% соответственно) и для структуры II ($\Delta_{AZ} \approx 65$ и 23% соответственно) совпадают и равны 88% (табл. 5).

Следует отметить вклад контактов O/I в формирование супрамолекулярных структур соединений (≈ 7.5 и 5.9% для I и II соответственно). Однако га-логенную связь ($U = O\cdots I-C$), для которой расстояние $d(O1\cdots I3) = 3.164 \text{ \AA}$ (90.4 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [29]), а угол $C6-I3\cdots O1 = 167.1^\circ$, можно выделить только в структуре II. Величина телесного угла Ω соответствующей грани I/O атомного ПВД составляет 13.6%, что, согласно [30], отвечает контактам, для которых в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» были обнаружены критические точки связи. Отметим, что в II также имеется укороченное расстояние $d(I6\cdots O10) = 3.463 \text{ \AA}$ (98.9 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [29]), однако $\angle C12-I6\cdots O10 = 149.7^\circ$, а телесный угол Ω , отвечающий в ПВД этой грани I/O, составляет всего $\approx 6.9\%$.

Таблица 5. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структурах I и II

Контакт A/Z	$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$				$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$			
	$k_{A/Z}$	$d, \text{ \AA}$	$S_{AZ}, \text{ \AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	$k_{A/Z}$	$d, \text{ \AA}$	$S_{AZ}, \text{ \AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/U	—	—	—	—	1	3.44	<0.01	<0.01
I/I	11	3.90 – 4.86	52.31	9.7	9	3.79 – 5.20	20.01	3.7
O/I	22	3.50 – 4.68	40.44	7.5	20	3.16 – 4.95	32.38	5.9
N/I	4	3.79 – 4.83	3.82	0.7	6	3.68 – 4.34	4.41	0.8
C/I	18	3.85 – 4.65	9.81	1.8	19	3.73 – 5.29	11.23	2.1
H/I	46	3.25 – 5.60	110.04	20.4	56	3.14 – 4.97	146.55	26.9
O/O	4	3.38 – 4.29	2.13	0.4	4	3.19 – 3.64	3.05	0.6
N/O	2	3.71 – 3.71	1.43	0.3	8	2.96 – 4.08	5.91	1.1
C/O	6	3.49 – 3.98	5.74	1.1	17	2.96 – 4.21	9.44	1.7
H/O	74	1.87 – 5.44	214.09	39.6	72	1.94 – 4.73	202.41	37.1
N/N	2	4.10 – 4.10	<0.01	<0.01	—	—	—	—
C/N	4	3.63 – 4.14	0.58	0.1	1	4.20	0.02	<0.01
H/N	14	3.12 – 4.13	9.72	1.8	7	2.88 – 4.33	5.78	1.1
C/C	6	3.57 – 4.25	1.15	0.2	3	4.06 – 4.61	0.37	0.1
H/C	46	2.67 – 4.69	25.89	4.8	41	2.76 – 4.66	21.12	3.9
H/H	43	2.72 – 5.06	63.37	11.7	56	2.42 – 5.33	82.91	15.2
Сумма	302	1.87 – 5.60	540.52	100.0	319	1.94 – 5.33	545.58	100.0

Обозначения: $k_{A/Z}$ — общее число граней с $PG = 0$; d — диапазон соответствующих межатомных расстояний A-Z; S_{AZ} — общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} — парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $\%S = \sum S_{AZ}$ МПВД (указан в нижней строке).

Интересно, что в структуре I парциальный вклад контактов О/И чуть больше, чем в структуре II (соответственно 7.5 и 5.9%). Поэтому отсутствие в кристаллах I галогенных связей, удовлетворяющих критериям [31], вероятно, является следствием проигрыша в конкуренции с более многочисленными водородными связями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ ПРОЕКТА

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 20–73–10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wylie E.M., Dustin M.K., Smith J.S., Burns P.C. // J. Solid State Chemistry. 2013. V. 197. P. 266.
2. Yang W., Wu D., Liu C. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 2011.
3. Shiryayev A.A., Fedoseev A.M., Grigor'ev M.S., Averin A.A. // Radiochemistry. 2018. V. 60. P. 507. <https://doi.org/10.1134/S1066362218050053>.
4. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2022.
5. Wishart J.F. // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 956.
6. Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // Dalton Trans. 1999. V. 8. P. 1201.
7. Ouadi A., Gadenne B., Hesemann P. et al. // Chem.-Eur. J. 2006. V. 12. P. 3074.
8. Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2009. V. 10. P. R1.
9. Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 2047.
10. Sun X., Luo H., Dai S. // Chemical Reviews. 2012. V. 112. P. 2100.
11. Chen F., Wang C.-Z., Li Z.-J. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 3829.
12. Mudring A.-V., Tang S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 18. P. 2569.
13. Yaprak D., Spielberg E.T., Backer T. et al. // Chem.-Eur. J. 2014. V. 20. P. 6482.
14. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. Part 1. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
18. СЕРЕЖКИН В.Н., МИХАЙЛОВ Ю.Н., БУСЛАЕВ Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
19. Serezhkin V.N. in: Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Krivovichev S., Burns P., Tanaev I., Eds., Amsterdam: Elsevier. 2007. P. 31.
20. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B. Wiley, 2009.
21. Katon J.E., Carll T.P. // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 391.
22. Drozdowski P., Pawlak B., Glowak T. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55(7). P. 735.
23. Hodgson J.B., Percy G.C., Thobnton D.A. // J. Mol. Struct. 1980. V. 66. P. 75.
24. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.
25. Порай-Кошиц М.А., СЕРЕЖКИН В.Н. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1109.
26. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Applied solid state chemistry. 2018. № 2. P. 2. DOI:10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
27. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39. (Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 1. P. 33. DOI:10.1134/S1063774511030291)).
28. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>.
29. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
30. Vologzhanina A.V., Buikin P.A., Korlyukov A.A. // CrystEngComm. 2020. V.22. P. 7361. doi.org/10.1039/D0CE00288G
31. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4210. DOI:10.1039/10.1039/d0dt04083e